

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-091598

(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl.

H01L 29/872

H01L 21/28

H01L 31/0264

(21)Application number : 10-255566

(71)Applicant : STANLEY ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1998

(72)Inventor : SATO KATSUAKI

NISHI TAKAO

ISHIBASHI NAOHIRO

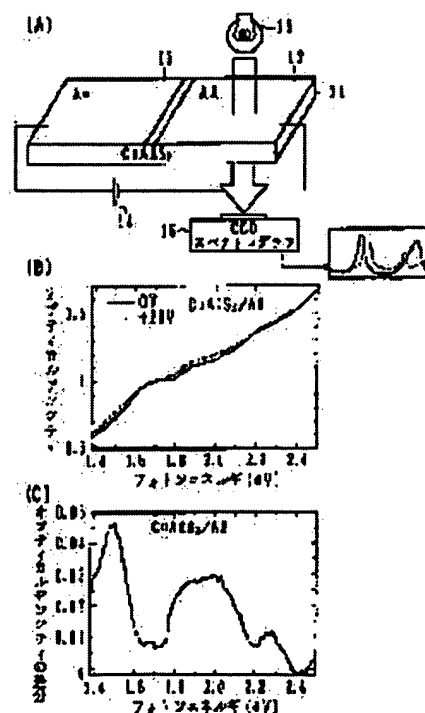
KONDO KENICHI

## (54) CHALCOPYRITE TYPE COMPOUND SEMICONDUCTOR OPTICAL DEVICE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable changes in optical permeability through electrical input by forming a Schottky contact electrode on the surface of a chalcopyrite type compound semiconductor.

**SOLUTION:** An Al electrode 12 is formed only at a desired area of a CuAlS<sub>2</sub> compound semiconductor 11 by using a mask, when an Al electrode is formed. Then, an Au electrode 13 is formed on other regions of a substrate 11. The anode of a DC power supply 14 is connected to the Au electrode 13, the cathode is connected to the Al electrode 12, and electric field is applied to the CuAlS<sub>2</sub> semiconductor substrate 11. The CuAlS<sub>2</sub> semiconductor board 11 is irradiated with light of a tungsten lamp 15 through the Al electrode 12. Light through the board 11 is received by a CCD spectrograph 16. The change in absorbance returns to its original state when an applied voltage is removed, and response then is generated instantaneously and results of high reproducibility can be obtained even through repetition. This absorption is due to the effects of Schottky contact.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-91598

(P2000-91598A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	チーエムコード (参考)
H 0 1 L 29/572		H 0 1 L 29/48	D 4 M 1 0 4
21/28		21/28	A 5 F 0 8 8
	3 0 1		3 0 1 L
31/0264		31/08	N

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-255566

(22) 出願日 平成10年9月9日 (1998.9.9)

(71) 出願人 000002303

スタンレー電気株式会社

東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

(72) 発明者 佐藤 勝昭

神奈川県川崎市麻生区上麻生1087-169

(72) 発明者 西 敬生

東京都小金井市中町3-12-22

(72) 発明者 石橋 直大

東京都小金井市東町1-8-21

(74) 代理人 100091340

弁理士 高橋 敬四郎 (外1名)

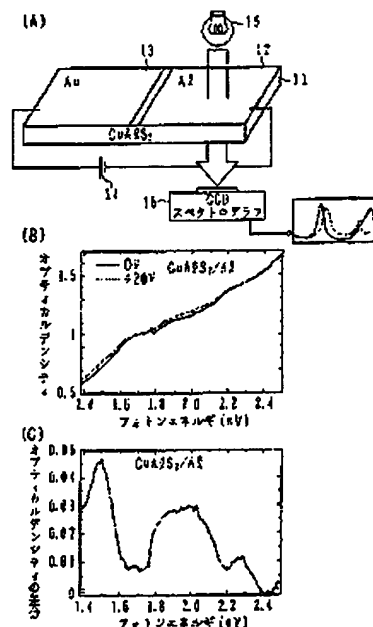
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルコバイライト型化合物半導体光デバイスとその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 カルコバイライト型結晶構造を有する化合物半導体を用いた化合物半導体装置とその製造方法に関し、電気的な入力により光の透過率を変化させることのできるカルコバイライト型化合物半導体光デバイスを提供すること、電気的刺激によって動作させることのできるカルコバイライト型化合物半導体光デバイスを提供すること、およびこのようなカルコバイライト型化合物半導体光デバイスを製造する製造方法を提供する。

【構成】 カルコバイライト型化合物半導体で形成された半導体領域と、前記半導体領域にショットキ接触を形成する第1電極とを有する。



(2)

特開2000-91598

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルコバイライト型化合物半導体で形成された半導体領域と、

前記半導体領域にショットキ接触を形成する第1電極とを有するカルコバイライト型化合物半導体光デバイス。

【請求項2】 さらに、前記半導体領域にオーミック接触を形成する第2電極を有する請求項1記載のカルコバイライト型化合物半導体光デバイス。

【請求項3】 前記カルコバイライト型化合物半導体はCuAlS<sub>2</sub>であり、前記第1電極はアルミニウムで形成されている請求項2記載のカルコバイライト型化合物半導体光デバイス。

【請求項4】 前記第2電極は金で形成されている請求項1～3のいずれかに記載のカルコバイライト型化合物半導体光デバイス。

【請求項5】 カルコバイライト型化合物半導体の表面を弗酸で処理する工程と、

前記弗酸で処理したカルコバイライト型化合物半導体の表面上にショットキ接触する第1電極を形成する工程とを含むカルコバイライト型化合物半導体光デバイスの製造方法。

【請求項6】 さらに、前記弗酸で処理したカルコバイライト型化合物半導体の表面上にオーミック接触する第2電極を形成する工程を含む請求項5記載のカルコバイライト型化合物半導体光デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化合物半導体光デバイスとその製造方法に関し、特にカルコバイライト型結晶構造を有する化合物半導体を用いた化合物半導体光デバイスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カルコバイライト型結晶構造を有するI-III-VI<sub>2</sub>族化合物半導体は、興味深い半導体であり、I族、III族、VI族の元素を様々な組み合わせることにより、様々な特性を持った半導体を得ることができるため、テラードマテリアルと呼ばれる。光学的バンドギャップも、約1eVから3eV位まで変化できるためにこの特性を利用することにより、用途に応じた光デバイスが実現できる。

【0003】図2は、CuAlS<sub>2</sub>の吸収スペクトルの熱処理による変化を示す。曲線p1は、熱処理前のCuAlS<sub>2</sub>結晶の吸収スペクトルを示す。AおよびBで示す位置に弱い吸収ピークが見られる。この結晶を真空中で熱処理すると、吸収スペクトルは曲線p0で示すように変化する。吸収ピークは消滅している。

【0004】磁気雰囲気中でCuAlS<sub>2</sub>結晶を熱処理すると、吸収スペクトルはp2、p3、p4のように変化する。硫黄圧力が高い程吸収ピークは強くなり、吸収ピークAは長波長側へシフトする。硫黄圧力6atm、

温度750℃の熱処理では吸収ピークCとなっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電気的な入力により光透過率を変化させることのできるカルコバイライト型化合物半導体光デバイスを提供することである。

【0006】本発明の他の目的は、電気的刺激によって動作させることのできるカルコバイライト型化合物半導体光デバイスを提供することである。

【0007】本発明のさらに他の目的は、このようなカルコバイライト型化合物半導体デバイスを製造する製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】カルコバイライト型化合物半導体に高電圧で刺激を与える手段としては、電気的刺激が考えられる。電気的刺激を与えるためには、カルコバイライト型化合物半導体に電極を形成することが望まれる。半導体領域内に、局所的に電界を印加しようとする場合には、ショットキ接触電極を形成するか、半導体領域内にpn接合を形成することが望ましい。本発明者は、実験の結果カルコバイライト型化合物半導体表面にショットキ接触電極を形成することに成功した。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、カルコバイライト型化合物半導体として、CuAlS<sub>2</sub>を用いた化合物半導体装置およびその製造方法について主に説明する。

【0010】まず、図3に示すようなヨウ素輸送法によりCuAlS<sub>2</sub>単結晶を成長した。図3において、成長しようとするCuAlS<sub>2</sub>に対応する原料のCu、Al、Sを化学量論的組成比に計量し、直径約15mmφ、長さ200mmの石英アンブル2内に収容し、さらにヨウ素を石英アンブル内の体積に依り、5～10mg/cm<sup>3</sup>の割合で投入し、真空中に封じた。

【0011】このように形成した気密アンブル2を、電気炉内に設置した。電気炉内の温度は、当初全体が700℃に設定されている。アンブル2を投入後、原料1を配置した高温部の温度を30℃/日の昇温速度で昇温し、1000℃まで加熱した。1000℃において約1週間～10日を経過させ、幅2～3mm、厚さ2～3mm、長さ5～10mm程度のCuAlS<sub>2</sub>単結晶を成長した。

【0012】成長したCuAlS<sub>2</sub>単結晶には、不純物として遷移金属であるFe、Crが含まれている。実験に用いたサンプルにおいては、FeおよびCrがそれぞれ100ppm程度含まれている。

【0013】所望のCuAlS<sub>2</sub>単結晶3を成長させた後、アンブル2を割り、成長したCuAlS<sub>2</sub>単結晶3を取り出す。取り出した単結晶3を真空中、800℃で約数日～1ヶ月程度熱処理し、単結晶の抵抗率を数kΩ・cm程度に下げる。その後表面を10μm程度鏡面研

(3)

特開2000-91598

4

度する。

【0014】次に、 $\text{CuAlS}_2$  単結晶表面をエッチング液を用いて表面処理した。エッチング液としてブロム添加メタノール、硫酸、塩酸、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HNO}_3$  を用いた。エッチング時間は、30秒、1分、5分、10分、20分から選択した。エッチング液で表面処理した $\text{CuAlS}_2$  単結晶表面に金属電極を形成し、どのような特性が得られるかを測定した。金属電極材料としては、 $\text{Au}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Yb}$ 等を用いた。

【0015】ブロム・メタノールで表面処理した表面に $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合には、表面処理が1分間の場合にオーミック接触が得られたが、表面処理を5分間行くと再現性の無い荒れた測定結果となった。

【0016】 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で表面処理した表面に、 $\text{Au}$ と $\text{Al}$ 電極を形成した場合には、1分および5分の表面処理の場合やや整流性の測定結果が得られ、10分および20分の表面処理の場合には整流性ある測定結果が得られた。 $\text{Au}$ と $\text{Ag}$ の電極を形成した場合には、30秒および1分の表面処理により、やや整流性ある測定結果が得られた。また、 $\text{Au}$ および $\text{In}$ の電極を形成した場合には、30秒および1分の表面処理によりオーミック接触が得られた。

【0017】 $\text{HCl}$ で表面処理し、 $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合には、30秒の表面処理の場合にオーミック接触が得られ、1分および5分の表面処理の場合にはやや整流性のある測定結果が得られた。

【0018】 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$  で表面処理し、 $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合には、30秒および1分の表面処理の場合には再現性の無い荒れたデータが得られ、5分の表面処理の場合にオーミック接触が得られた。

【0019】 $\text{HF}$ で表面処理し、 $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合には、30秒の表面処理により整流性ある電極が得られ、1分の表面処理を行うとやや整流性ある測定結果に変化し、5分の表面処理を行うとオーミック接触となった。 $\text{Au}$ および $\text{Ag}$ の電極を形成した場合には、30秒および1分の表面処理によりやや整流性ある測定結果が得られた。 $\text{Au}$ および $\text{In}$ の電極を形成した場合には、30秒および1分の表面処理に対しオーミック接触が得られた。

【0020】 $\text{HNO}_3$ で表面処理し、 $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合、および $\text{Au}$ および $\text{In}$ の電極を形成した場合には、30秒、1分、5分の表面処理に対しオーミック接触が得られた。 $\text{Au}$ および $\text{Yb}$ の電極を形成した場合には、5分の表面処理に対しオーミック接触が得られた。 $\text{Au}$ および $\text{Ag}$ の電極を形成した場合には、5分の表面処理に対しオーミック接触が得られた。

【0021】これらの結果から、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  で表面処理を10分～20分程度行い、表面処理した半導体表面上

に $\text{Au}$ と $\text{Al}$ の電極を形成した場合、および $\text{HF}$ で30秒程度の表面処理を行い、処理した表面上に $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合にショットキ接触が得られている。なお、 $\text{Au}$ および $\text{Al}$ の電極を形成した場合、 $\text{Au}$ 電極はオーミック接触、 $\text{Al}$ 電極はショットキ接触をしているものと考えられる。生産性を考慮すると、 $\text{HF}$ による30秒程度の表面処理が好ましい。

【0022】図4は、 $\text{CuAlS}_2$  化合物半導体表面を $\text{HF}$ で約30秒間表面処理し、処理した表面上に $\text{Al}$ 電極および $\text{Au}$ 電極を真空蒸着した場合の $I-V$ 特性を示す。横軸は電圧を単位 $V$ で示し、縦軸は電流を単位 $A$ で示す。なお、 $\text{Au}$ 電極を陽極とし、 $\text{Al}$ 電極を陰極とした。印加電圧が正極性の場合、電流は急激に立ち上がるのに対し、逆極性の電圧を印加した場合には、電流の立ち上がりが著しく低下していることが判る。図示していないが、正極性の印加電圧に対する $I-V$ 特性は、リニアから若干立上る特性を示し、印加電圧20Vで約40mAの電流が流れた。本明細書においては、このように正極性の場合と負極性の場合との $I-V$ 特性が著しく異なる勾配を有する場合、ショットキ接触が形成されているものとする。

【0023】このように、 $\text{CuAlS}_2$  カルコバイライト型化合物半導体を表面処理することにより、好適なショットキ接触電極およびオーミック接触電極を得ることができた。なお、カルコバイライト型化合物半導体として $\text{CuAlS}_2$  を用いたが、同様の結果が類似の特性を有する $\text{CuAlSe}_2$ 、 $\text{CuGaS}_2$ 、 $\text{CuGaSe}_2$ 、 $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{CuInSe}_2$  等の他のカルコバイライト型化合物半導体においても期待できる。なお、電極の形成方法は蒸着の他スパッタリングを用いてもよい。

【0024】図1(A)は、本発明の実施例によるカルコバイライト型化合物半導体を用いた固体光デバイスの構成を概略的に示す。 $\text{CuAlS}_2$  化合物半導体基板11は、前述の方法で作成することができる。すなわち、図3に示すようなヨウ素輸送法により成長した単結晶をアンブルより取り出し、真空中、800℃で約数日から1ヵ月程度熱処理し、単結晶の抵抗を数 $\text{K}\Omega\text{cm}$ 程度まで低下させる。

【0025】熱処理した $\text{CuAlS}_2$  単結晶表面を10 $\mu\text{m}$ 程度鏡面研磨し、研磨面を46%希硫酸で約30秒間処理する。その後純水で10分程度表面を洗浄し、乾燥した後、真空蒸着装置内に搬入し、真空雰囲気を作成した後 $\text{Al}$ を厚さ20～30nm程度蒸着し、ショットキ接触電極を形成する。 $\text{Au}$ 電極の厚さを20～30nm程度に制限したのは、 $\text{Al}$ 電極を通して光を透過させるためである。

【0026】なお、この $\text{Al}$ 電極形成に際し、マスクを用いて $\text{CuAlS}_2$  化合物半導体基板11の所望面積にのみ $\text{Al}$ 電極を形成する。次に、 $\text{CuAlS}_2$  化合物半

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開2000-91598

5

6

導体基板の他の領域上にAu電極を形成する。Au電極の厚さは任意に選択することができる。

【0027】このようにして、CuAlS<sub>2</sub>基板11表面にA1電極12、Au電極13を形成した半導体装置を作成した。

【0028】Au電極13に直流電源14の陽極を接続し、A1電極12に陰極を接続し、CuAlS<sub>2</sub>半導体基板11内に電界を印加する。

【0029】タングステンランプ15からの光をA1電極12を通してCuAlS<sub>2</sub>半導体基板11に照射する。CuAlS<sub>2</sub>基板11を透過した光は、CCDスペクトログラフ16によって受光される。

【0030】図1(B)は、図1(A)に示す化合物半導体装置を20°Kに冷却し、Au陽極13およびA1陰極12間に正極性20Vの電圧を印加した時と、電圧を印加しない時との吸収スペクトルを示す。横軸は光子エネルギーを単位eVで示し、縦軸はオプティカルデンシティを示す。

【0031】電圧を印加しない場合、オプティカルデンシティは光子エネルギー1.4eV以下から約2.4eVの領域において実線で示すような挙動を示した。20Vの電圧を印加した時には、オプティカルデンシティは点線で示すように変化した。

【0032】図1(C)は、図1(B)の電圧印加状態(点線)と電圧無印加状態(実線)との差を拡大して示す。図から明らかなように、電界印加により約1.5eVを中心とする鋭い吸収ピークと約1.9~2.0eVを中心とする比較的にブロードな吸収が増大していることが判る。

【0033】なお、吸光度の変化は印加電圧を取り除くと再び元の状態に戻ることが観察された。この際の応答も瞬間的に生じ、繰り返しによっても再現性の高い結果が得られた。この吸収は、カルコバイライト型化合物半導体に含有されている不純物であるFe、Crの価数が3価から2価に価数変化したことによるものであるか、又はショットキ接合による効果であることが推察される。

【0034】なお、板状のCuAlS<sub>2</sub>化合物半導体基\*

\*板の表面上に矩形形状のAu電極とA1電極を並べて配置し、A1電極を通過して入射光を照射する場合を示したが、素子構造は種々に変化させることができる。例えば、ショットキ接合を形成するA1電極をメッシュ状、格子状等の形状とし、この領域に入射光を照射する構造や、Au電極を基板表面の光照射領域周辺部に形成する構成等を採用してもよい。その他、種々の変更、改良、組み合わせが可能なのは当業者に自明であろう。

【0035】

【発明の効果】カルコバイライト型化合物半導体にショットキ接合電極を形成することができる。ショットキ接合電極を利用することにより、半導体領域内に接合を形成することが可能となる。

【0036】電界印加により、透過率を変化させるカルコバイライト型化合物半導体を用いた固体光デバイスが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例によるカルコバイライト型化合物半導体を用いた光デバイスの構成および性能を示す斜視図およびグラフである。

【図2】従来知られているCuAlS<sub>2</sub>の吸収係数の熱処理による変化を示すグラフである。

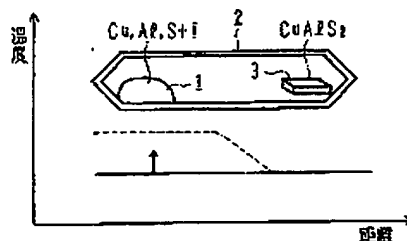
【図3】CuAlS<sub>2</sub>単結晶成長を説明するための概略断面図および温度分布を示すグラフである。

【図4】CuAlS<sub>2</sub>単結晶表面を希酸処理した表面にAu電極およびA1電極を形成した場合のI-V特性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 原料
- 2 アンプル
- 3 成長結晶
- 11 CuAlS<sub>2</sub>単結晶基板
- 12 A1電極
- 13 Au電極
- 14 直流電源
- 15 タングステンランプ
- 16 CCDスペクトログラフ

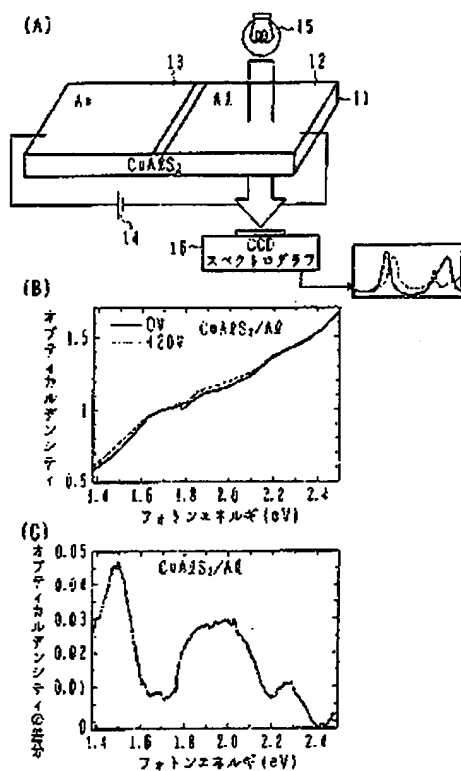
【図3】



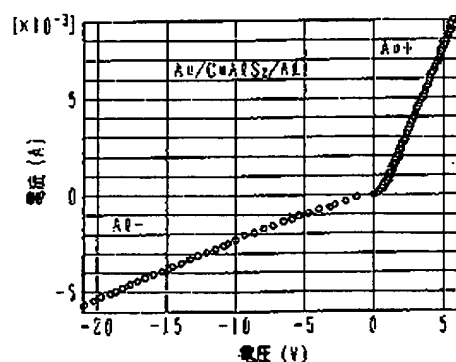
(5)

特開2000-91598

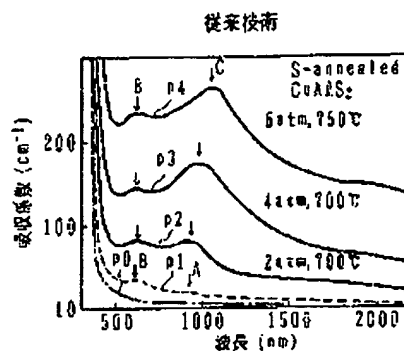
【図1】



【図4】



【図2】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 近藤 健一  
茨城県つくば市二の宮1-5-6 ウィン  
ディアニの宮A101

Fターム(参考) 4H04 AA03 BB02 BB04 BB08 BB09  
CC03 DD22 DD34 GG03 HH29  
5F088 AA04 AB01 CB01 FA05